

DOCKET NO.: 257262US0CT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yutaka MINAMI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/01793

INTERNATIONAL FILING DATE: February 19, 2003

FOR: HIGHLY FLOWABLE 1-BUTENE POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-044362	21 February 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/01793. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/01793
PCT/PTO 2004
19.02.03 #4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 2月21日

REC'D 24 APR 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-044362

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-044362]

出願人
Applicant(s):

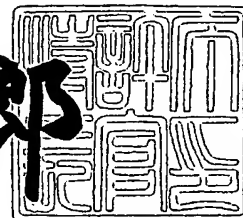
出光石油化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3022276

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP1202

【提出日】 平成14年 2月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/08

【発明の名称】 高流動 1 - ブテン系重合体の製造方法及び高流動 1 - ブ
テン系重合体

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 南 裕

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 金丸 正実

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 藤岡 東洋蔵

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003171

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

}

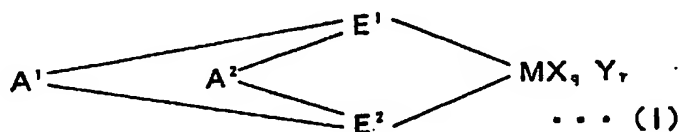
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高流動 1-ブテン系重合体の製造方法及び高流動 1-ブテン系重合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高流動 1-ブテン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンを重合させることを特徴とする高流動 1-ブテン単独重合体の製造方法。

【化 1】

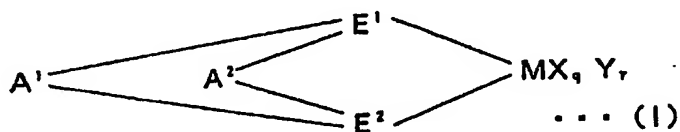


〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋しているもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋しているもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-AlR¹-を示し、R¹ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているも

よい。q は 1～5 の整数で $[(M \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、r は 0～3 の整数を示す。]

【請求項 2】 高流動 1-ブテン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数 3～20 の α -オレフィン（ただし、1-ブテン除く）を共重合させることを特徴とする高流動 1-ブテン系共重合体の製造方法。

【化 2】



〔式中、M は周期律表第 3～10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに関しても異なっているとしてもよく、X は σ 結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なっているとしてもよく、他の X、 E^1 、 E^2 又は Y と架橋していてもよい。Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なっているとしてもよく、他の Y、 E^1 、 E^2 又は X と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基又は炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに関しても異なっているとしてもよい。q は 1～5 の整数で $[(M \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、r は 0～3 の整数を

示す。]

【請求項 3】 下記の (1) ~ (3) を満たす高流動 1-ブテン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01~0.5 デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -10℃で 5 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 (T_m-D) が 0~100℃の結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が 30 以下

【請求項 4】 下記の (4) 及び (5) を満たす請求項 3 に記載の高流動 1-ブテン系重合体。

(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4 以下

(5) GPC 法により測定した重量平均分子量 (M_w) が 10,000~100,000

【請求項 5】 請求項 1 に記載の製造方法により得られる請求項 3 又は 4 に記載の高流動 1-ブテン系重合体。

【請求項 6】 請求項 2 に記載の製造方法により得られる請求項 3 又は 4 に記載の高流動 1-ブテン系重合体。

【請求項 7】 請求項 3~6 のいずれかに記載の高流動 1-ブテン系重合体からなる 1-ブテン系樹脂改質剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高流動 1-ブテン系重合体の製造方法、1-ブテン系重合体及び該重合体からなる樹脂改質剤に関する。本発明の製造方法により得られる 1-ブテン系重合体は、ホットメルト剤、シーリング剤、樹脂・エラストマー改質剤、ワックスブレンド剤、フィラーブレンド剤などの用途に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、分子量や結晶性が比較的低く、ホットメルト接着剤などとして使用されるポリマーとして、プロピレン単独重合体、あるいはプロピレンと、エチレンや1-ブテンを共重合させたオレフィン系ポリマーが知られている。しかしながら、このようなポリマーは、分子量分布や組成分布が広いと、均一性に欠けるものであった。

ところで、これまで、マグネシウム担持型チタン触媒により1-ブテン重合体が製造されているが（特開平7-145205号公報）、組成が不均一でべたつきや発生や透明性の低下など物性に悪影響を与えていた。この点に関しては、近年、メタロセン触媒により組成の均一な1-ブテン重合体を得られている（特開昭62-119214、特開昭62-121708、特開昭62-121707、特開昭62-119213、特開平8-225605号公報）。また、特開昭63-57615号公報には高流動1-ブテン系重合体が開示されている。しかしながら、いずれにおいても無架橋のメタロセン化合物が用いられているため、得られるのは液状の非結晶性の1-ブテン系重合体であり、この1-ブテン系重合体においては表面特性の悪化等が引き起こされるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で柔軟性の高い1-ブテン系重合体を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、（A）特定の遷移金属化合物及び（B）有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒を用いることにより、（B）成分としてアルミノキサンを用いた場合と比較して、著しく高活性で1-ブテン系重合体を製造することができ、得られた1-ブテン系重合体は、分子量分布及び組成分布が適性で、流動性と物性（弾性率）と二次加工性（融点）のバランスが良好であることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて

完成したものである。

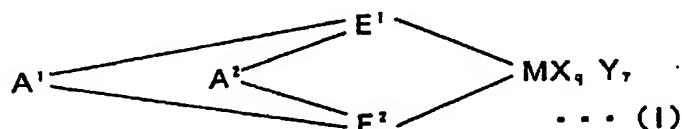
すなわち、本発明は、以下の1-ブテン系重合体の製造方法、1-ブテン系重合体及び該重合体からなる樹脂改質剤を提供するものである。

【0005】

1. 高流動1-ブテン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンを重合させることを特徴とする高流動1-ブテン単独重合体の製造方法。

【0006】

【化3】



【0007】

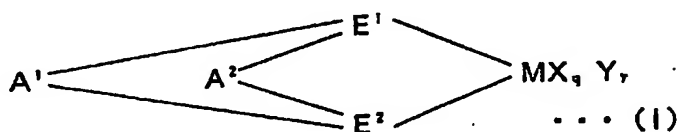
〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹ 及びE² はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹ 及びA² を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E¹、E² 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E¹、E² 又はXと架橋していてもよく、A¹ 及びA² は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-AlR¹-を示し、

R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基又は炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。 q は 1～5 の整数で $[(M \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、 r は 0～3 の整数を示す。]

2. 高流動 1-ブテン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数 3～20 の α -オレフィン（ただし、1-ブテン除く）を共重合させることを特徴とする高流動 1-ブテン系共重合体の製造方法。

【0008】

【化 4】



【0009】

〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-N$

R^1 -、 $-PR^1$ -、 $-P(O)R^1$ -、 $-BR^1$ -又は $-AlR^1$ -を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。 q は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 r は0～3の整数を示す。]

3. 下記の(1)～(3)を満たす高流動1-ブテン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点(T_m-D) が0～100℃の結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数 $\{(mmmm)/(mmrr+rmmr)\}$ が30以下

4. 下記の(4)及び(5)を満たす上記3に記載の高流動1-ブテン系重合体

(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n) が4以下

(5) GPC法により測定した重量平均分子量(M_w) が10,000～100,000

5. 上記1に記載の製造方法により得られる上記3又は4に記載の高流動1-ブテン系重合体。

6. 上記2に記載の製造方法により得られる上記3又は4に記載の高流動1-ブテン系重合体。

7. 上記3～6のいずれかに記載の高流動1-ブテン系重合体からなる1-ブテン系樹脂改質剤。

【0010】

【発明の実施の形態】

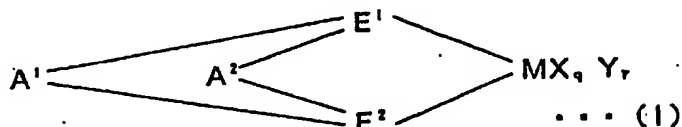
以下、1-ブテン系重合体の製造方法[1]、1-ブテン系重合体[2]及び1-ブテン系樹脂改質剤[3]について詳しく説明する。

[1] 1-ブテン系重合体の製造方法

本発明における1-ブテン系重合体の製造方法は、(A)一般式(I)

【0011】

【化5】



【0012】

〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに関係なく、同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{PR}^1-$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^1-$ 、 $-\text{BR}^1-$ 又は $-\text{AlR}^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに関係なく、同一でも異なってもよい。 q は1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、 r は0～3の整数を示す。〕

で表される遷移金属化合物、及び(B)有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、(a) 1-ブテンを単独重合させる方法並びに(a') 1-ブテンと

エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）を共重合させる方法である。

【0013】

上記一般式（I）において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 E^1 及び E^2 はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基（ $-N<$ ）、ホスフィン基（ $-P<$ ）、炭化水素基 [$>CR-$, $>C<$] 及び珪素含有基 [$>SiR-$, $>Si<$]（但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である）の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。また、 E^1 及び E^2 はたがいに同一でも異なってもよい。この E^1 及び E^2 としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【0014】

また、Xは σ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のYや E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよい。該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げる事ができる。

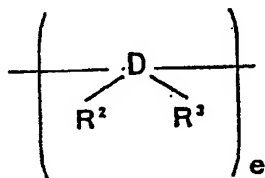
【0015】

次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数

1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにも同一でも異なってもよい。このような架橋基としては、例えば一般式

【0016】

【化6】



【0017】

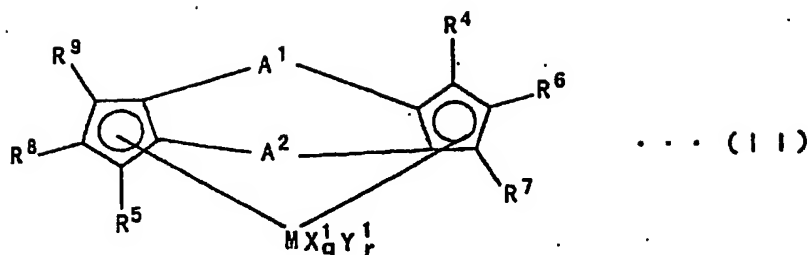
(Dは炭素、珪素又はスズ、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらはたがいにも同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基($CH_2=C=$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。

このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)

【0018】

【化7】



【0019】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、M, A^1 , A^2 , q 及び r は上記と同じである。 X^1 は σ 結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同じでも異なっているてもよく、他の X^1 又は Y^1 と架橋していてもよい。この X^1 の具体例としては、一般式 (I) の X の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なっているてもよく、他の Y^1 又は X^1 と架橋していてもよい。この Y^1 の具体例としては、一般式 (I) の Y の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 $R^4 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^4 \sim R^9$ はたがいに同一でも異なっているてもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。なかでも、 R^6 と R^7 は環を形成していること及び R^8 と R^9 は環を形成していることが好ましい。 R^4 及び R^5 としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

【0020】

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基に珪素を含むものが好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチ

レン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド,
 (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデ
 ン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2,
 1' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド
 , (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 5-ベンゾイン
 デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレ
 ン) -ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'
 ' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ジメチルインデニル)
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビ
 ス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'
 -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3
 -メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'
 -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジル
 コニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン)
 -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2,
 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -
 メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン)
 ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)
 (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジ
 クロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビ
 ス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチ
 ルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-i-プロピルインデニ
 ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジ
 メチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン)
 ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチ

ルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジ-*i*-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチル-4-*i*-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-*i*-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-*n*-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-*i*-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-*n*-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメ

チルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルイン
 デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1'
 ' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロ
 リド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (イン
 デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1'
 ' -メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1
 , 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-*i*-プロピ
 ルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2
 , 1' -メチレン) -ビス (3-*n*-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロ
 リド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-
 トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジ
 フェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルイン
 デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1'
 -ジメチルシリレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシク
 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)
 (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -
 メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチル
 シリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'
 -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレ
 ン) (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチ
 ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2
 , 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メ
 チルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン)
 (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシ
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2,
 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル
 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデ
 ン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'
 ' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメ

チルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3, 4 -ジメチルシクロペン
 タジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
 ロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3
 , 4 -ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジ
 エニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1'
 -エチレン) (3, 4 -ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチ
 ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2,
 1' -メチレン) (3, 4 -ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'
 -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチ
 レン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4 -ジメチルシクロペンタジエニ
 ル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド,
 (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4 -ジメチルシクロペン
 タジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
 ロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4 -ジ
 メチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプ
 ロピリデン) (3, 4 -ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチ
 ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリ
 レン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3 -メチル - 5 -エチルシクロペンタ
 ジエニル) (3' -メチル - 5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン)
 (3 -メチル - 5 -エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -エチ
 ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリ
 レン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3 -メチル - 5 -イソプロピルシクロ
 ペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -イソプロピルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチ
 ルシリレン) (3 -メチル - 5 -n -ブチルシクロペンタジエニル) (3' -メ
 チル - 5' -n -ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1
 , 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3 -メチル - 5

-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタ
 ジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'
 '-イソプロピリデン) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) (3'
 '-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3'-メチル-
 5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピル
 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレ
 ン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペン
 タジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコ
 ニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリ
 デン) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'
 '-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメ
 チルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタ
 ジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3'-メ
 チル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プ
 ロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチル
 シリレン) (2, 1'-エチレン) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタ
 ジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニ
 ウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3'-
 メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニ
 ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリ
 レン) (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル
) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド
 , (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-5'-
 i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシク
 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン)
 (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル)
 (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ

リド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-メチレン)(3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル)(3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-メチレン)(3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)(3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)(3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)(3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-メチレン)(3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)(3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)(3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)(3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジフェニルシリレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジイソプロピルシリレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジイソプロピルシリレン)ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(インデニル)(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン)(2, 1'-ジフェニルシリレン)(インデニル)(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(インデニル)(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(インデニル)(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2

・ ジメチルシリレン) (2, 1' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル)
 (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジ
 イソプロピルシリレン) (2, 1' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル)
 (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジ
 メチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメ
 チルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジフェニ
 ルシリレン) (2, 1' - ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチ
 ルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジフェニル
 シリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシ
 リルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレ
 ン) (2, 1' - ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリル
 メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジイソプロピルシリ
 レン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリル
 メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン)
 (2, 1' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリル
 メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジイソプロピルシリ
 レン) (2, 1' - ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチル
 シリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物にお
 けるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる
 。もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系
 列の金属元素の類似化合物であってもよい。また、上記化合物において、(1,
 1' -) (2, 2' -) が (1, 2' -) (2, 1' -) であってもよく、(1,
 2' -) (2, 1' -) が (1, 1' -) (2, 2' -) であってもよい。

【0021】

(B) 有機ホウ素化合物として、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオ
 ンとからなる配位錯化合物又はルイス酸を挙げることができる。複数の基が金属
 に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては様々なものがある
 が、例えば下記一般式(17)又は(18)で表される化合物を好適に使用する
 ことができる。

$$([L^1 - H]^{p+})_q ([M^2 X^2 X^3 \cdots X^n]^{(n-m)-})_1 \cdots (17)$$

$$([L^2]^{p+})_q ([M^3 X^2 X^3 \cdots X^n]^{(n-m)-})_1 \cdots (18)$$

〔式(17)又は(18)中、 L^2 は後述の M^4 、 $R^3 R^4 M^5$ 又は R^5_3C であり、 L^1 はルイス塩基、 M^2 及び M^3 はホウ素、 M^4 は周期律表の1族及び8族～12族から選ばれる金属、 M^5 は周期律表の8族～10族から選ばれる金属、 $X^2 \sim X^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。 R^3 及び R^4 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^5 はアルキル基を示す。 m は M^2 、 M^3 の原子価で1～7の整数、 n は2～8の整数、 p は $L^1 - H$ 、 L^2 のイオン価数で1～7の整数、 q は1以上の整数、 $l = q \times p / (n - m)$ 〕である。〕

【0022】

M^2 及び M^3 はホウ素原子、 M^4 は周期律表の1族及び8族～12族から選ばれる金属、具体例としてはAg, Cu, Na, Liなどの各原子、 M^5 は周期律表の8族～10族から選ばれる金属、具体例としてはFe, Co, Niなどの各原子が挙げられる。 $X^2 \sim X^n$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基など、アリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基など、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基など、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、 p -トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、1, 2-ジメチルフェニル基など、ハロゲンとしてF, Cl, Br, I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、

ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基などが挙げられる。 R^3 及び R^4 のそれぞれで表される置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

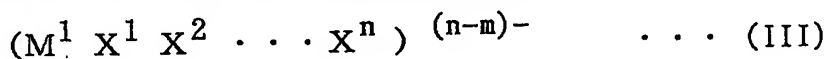
【0023】

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には $B(C_6F_5)_4^-$, $B(C_6HF_4)_4^-$, $B(C_6H_2F_3)_4^-$, $B(C_6H_3F_2)_4^-$, $B(C_6H_4F)_4^-$, $B(C_6CF_3F_4)_4^-$, $B(C_6H_5)_4^-$, BF_4^- などが挙げられる。また、金属カチオンとしては、 Cp_2Fe^+ , $(MeCp)_2Fe^+$, $(tBuCp)_2Fe^+$, $(Me_2Cp)_2Fe^+$, $(Me_3Cp)_2Fe^+$, $(Me_4Cp)_2Fe^+$, $(Me_5Cp)_2Fe^+$, Ag^+ , Na^+ , Li^+ などが挙げられ、またその他カチオンとしては、ピリジニウム、2,4-ジニトロ-N,N-ジエチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、p-ニトロアニリニウム、2,5-ジクロロアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、N,N-ジエチルアニリニウムなどの窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム、トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム、トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどのカルベニウム化合物、 $CH_3PH_3^+$, $C_2H_5PH_3^+$, $C_3H_7PH_3^+$, $(CH_3)_2PH_2^+$, $(C_2H_5)_2PH_2^+$, $(C_3H_7)_2PH_2^+$, $(CH_3)_3PH^+$, $(C_2H_5)_3PH^+$, $(C_3H_7)_3PH^+$, $(CF_3)_3PH^+$, $(CH_3)_4P^+$, $(C_2H_5)_4P^+$, $(C_3H_7)_4P^+$ 等のアルキルフォスフォニウムイオン、及び $C_6H_5PH_3^+$, $(C_6H_5)_2PH_2^+$, $(C_6H_5)_3PH^+$, $(C_6H_5)_4P^+$, $(C_2H_5)_2(C_6H_5)PH^+$, $(CH_3)(C_6H_5)PH_2^+$, $(CH_3)_2(C_6H_5)PH^+$, $(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2P^+$ などのアリールフォスフォニウムイオンなどが挙げられる。本発明においては、上記金属カチオンとアニオンの任意の組み合わせによる配位錯化合物が挙げられる。

【0024】

一般式(17)及び(18)の化合物の中で、具体的には、下記のことを特に

好適に使用できる。一般式(17)の化合物としては、例えばテトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピロリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸N,N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウムなどが挙げられる。一方、一般式(18)の化合物としては、例えばテトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラフルオロ硼酸銀などが挙げられる。好適な配位錯化合物としては非配位性アニオンと置換トリアリールカルベニウムとからなるものであって、該非配位性アニオンとしては、例えば一般式(III)



[式中、 M^1 はホウ素、 $X^1 \sim X^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基(ハロゲン置換アリール基を含む)、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 m は M^1 の原子価であり、 n は2~8の整数である。]

で表されるものを挙げる事ができる。

【0025】

また、一般にカルボランと呼ばれる化合物も非配位性アニオンである。

一方、置換トリアリールカルベニウムとしては、例えば一般式 (IV)



で表わされるものを挙げることができる。上記一般式 (IV) における R^{11} , R^{12} 及び R^{13} は、それぞれフェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などのアリール基であって、それらはたがいに同一であっても、異なってもよいが、その中の少なくとも一つは、置換フェニル基、ナフチル基又はアントラセニル基である。

【0026】

該置換フェニル基は、例えば一般式 (V)



で表わすことができる。一般式 (V) における R^{14} は、炭素数 1~10 のヒドロカルビル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、ハロゲン原子を示し、 k は 1~5 の整数である。 k が 2 以上の場合、複数の R^{14} は同一であってもよく、異なってもよい。

【0027】

上記一般式 (III) で表される非配位性アニオンの具体例としては、テトラ (フルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラ (トルイル) ボレート、テトラ (キシリル) ボレート、(トリフェニル, ペンタフルオロフェニル) ボレート、[トリス (ペンタフルオロフェニル), フェニル] ボレート、トリデカヒドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレートなどを挙げるができる。

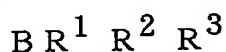
【0028】

一方、上記一般式 (IV) で表される置換トリアリールカルベニウムの具体例としては、トリ (トルイル) カルベニウム、トリ (メトキシフェニル) カルベニウム、トリ (クロロフェニル) カルベニウム、トリ (フルオロフェニル) カルベニウム、トリ (キシリル) カルベニウム、[ジ (トルイル), フェニル] カルベニ

ウム, [ジ(メトキシフェニル), フェニル] カルベニウム, [ジ(クロロフェニル), フェニル] カルベニウム, [トルイル, ジ(フェニル)] カルベニウム, [メトキシフェニル, ジ(フェニル)] カルベニウム, [クロロフェニル, ジ(フェニル)] カルベニウムなどが挙げられる。

【0029】

また、本発明の触媒の(B)成分である有機ホウ素化合物としては、下記一般式



[式中、 R^1 , R^2 及び R^3 は、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20のアリール基である。]

で表される化合物をあげることでもでき、ホウ素に置換基としてアルキル基またはアリール基が結合したホウ素化合物であれば特に制限されるものではなく、いずれのものでも使用できる。ここで、アルキル基としては、ハロゲン置換アルキル基をも包含し、またアリール基としてはハロゲン置換アリール基、アルキル置換アリール基をも包含するものである。

【0030】

上記一般式中の R^1 , R^2 及び R^3 は、それぞれ炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、具体例には、メチル基, エチル基, プロピル基, ブチル基, アミル基, イソアミル基, イソブチル基, オクチル基, 2-エチルヘキシル基などのアルキル基あるいはフェニル基, フルオロフェニル基, トリル基, キシリル基, ベンジル基などのアリール基である。なお、ここで $R^1 \sim R^3$ は、互いに同じであっても異なってもよい。

【0031】

このような一般式で表される有機ホウ素化合物の具体例としては、トリフェニルホウ素, トリ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ホウ素, トリ(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素, トリ(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ホウ素, トリ(

3, 4, 6-トリフルオロフェニル) ホウ素, トリ (2, 3-ジフルオロフェニル) ホウ素, トリ (2, 6-ジフルオロフェニル) ホウ素, トリ (3, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素, トリ (2, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素, トリ (2-フルオロフェニル) ホウ素, トリ (3-フルオロフェニル) ホウ素, トリ (4-フルオロフェニル) ホウ素, トリ [(3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル)] ホウ素, トリ [(4-フルオロメチル) フェニル] ホウ素, ジエチルホウ素, ジエチルブチルホウ素, トリメチルホウ素, トリエチルホウ素, トリ (n-ブチル) ホウ素, トリ (トリフルオロメチル) ホウ素, トリ (ペンタフルオロエチル) ホウ素, トリ (ノナフルオロブチル) ホウ素, トリ (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) ホウ素, トリ (3, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素, ジ (ペンタフルオロフェニル) フルオロホウ素, ジフェニルフルオロホウ素, ジ (ペンタフルオロフェニル) クロロホウ素, ジメチルフルオロホウ素, ジエチルフルオロホウ素, ジ (n-ブチル) フルオロホウ素, (ペンタフルオロフェニル) ジフルオロホウ素, フェニルフルオロホウ素, (ペンタフルオロフェニル) ジクロロホウ素, メチルジフルオロホウ素, エチルジフルオロホウ素, (n-ブチル) ジフルオロホウ素などが挙げられる。これらの中では、トリ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素が特に好ましい。

(A) 成分と (B) 成分との使用割合は、モル比で好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 100、より好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10 の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

【0032】

本発明の製造方法における重合用触媒は、上記 (A) 成分及び (B) 成分に加えて (C) 成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C) 成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式 (VI)



〔式中、 R^{16} は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、J は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又はハロゲン原子を示し、v は 1 ~ 3 の整数である〕

で示される化合物が用いられる。

前記一般式 (VI) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明の製造方法においては、上述した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を用いて予備接触を行なうこともできる。予備接触は、(A) 成分に、例えば、(B) 成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である (B) 成分の使用割合の低減など、触媒コストの低減に効果的である。また、さらに、(A) 成分と (B) 成分を接触させることにより、上記効果と共に、分子量向上効果も見られる。また、予備接触温度は、通常 $-20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

【 0 0 3 4 】

前記 (A) 触媒成分と (C) 触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは $1 : 1 \sim 1 : 10000$ 、より好ましくは $1 : 5 \sim 1 : 2500$ の範囲が望ましい。該 (C) 触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物

担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

【0035】

担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明の1-ブテン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、1-ブテンを単独重合、又は1-ブテン並びにエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）とを共重合させることにより製造される。

炭素数3～20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

【0036】

重合条件については、重合温度は通常-100～250℃、好ましくは-50～200℃、より好ましくは0～130℃である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記（A）成分（モル比）が好ましくは1～10⁸、特に100～10⁵となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧～20MPa（gauge）さらに好ましくは常圧～10MPa（gauge）である。

【0037】

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素など

を用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0038】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

【0039】

また、予備重合温度は、通常 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135°C デカリン中で測定)が 0.2 デシリットル/g以上、特に 0.5 デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1\sim 10000$ g、特に $10\sim 1000$ gとなるように条件を調整することが望ましい。

【0040】

[2] 1-ブテン系重合体

本発明の1-ブテン系重合体は、下記の(1)～(3)を要件とするものである。

(1) テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01\sim 0.5$ デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下 10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も

高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 (T_m-D) が
 0～100℃の結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

【0041】

本発明の1-ブテン系重合体は、テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5デシリットル/gのものであり、この極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは0.1～0.5デシリットル/gである。極限粘度 $[\eta]$ が、0.01デシリットル/g未満では、物性(強度)が低下し、0.5デシリットル/gを超えると、流動性が悪化する。

本発明の1-ブテン系重合体は、融点 (T_m-D) が軟質性の点から示差走査熱量計 (DSC) で0～100℃の結晶性樹脂であることを必要とするものであり、好ましくは0～80℃である。なお、 T_m-D は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点: T_m-D である。本発明において、結晶性樹脂とは、上記 T_m-D が観測される樹脂のことをいう。

【0042】

本発明において、メソペンタッド分率 (mmmm) 及び異常挿入含有量 (1, 4挿入分率) は、朝倉らにより報告された「Polymer Journal, 16, 717 (1984)」、J. Randallらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., C29, 201 (1989)」及びV. Busicoらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257 (1997)」で提案された方法に準拠して求めた。すなわち、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ(1-ブテン)分子中のメソペンタッド分率及び異常挿入含有量を求めた。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置: 日本電子(株)製JNM-EX400型 ^{13}C -NMR装置

方法: プロトン完全デカップリング法

濃度：230mg／ミリリットル

溶媒：1，2，4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90：10（容量比）

混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

本発明において、立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ は、上記方法により、 $(mmmm)$ 、 $(mmmr)$ 及び $(rmmr)$ を測定した値から算出した。

【0043】

本発明の1-ブテン系重合体は、立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が30以下であり、好ましくは20以下、さらに好ましくは15以下である。立体規則性指数が30を超えると、柔軟性の低下や二次加工性の低下が生じる。ここで、メソペンタッド分率 $(mmmm)$ は20～90%であることが好ましく、40～85%であるとさらに好ましく、60～80%であると最も好ましい。メソペンタッド分率が20%未満の場合、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。一方、90%を超えると、柔軟性の低下や二次加工性の低下が生じる場合がある。

本発明の1-ブテン系重合体は、上記の要件の他にGPC法により測定した分子量分布 (Mw/Mn) が4以下であることが好ましく、より好ましくは3.5以下、特に好ましくは3.0以下である。分子量分布 (Mw/Mn) が4を超えるとべたつきが発生することがある。

また、本発明の1-ブテン系重合体は、上記の要件の他にGPC法により測定した重量平均分子量 (Mw) が10,000～100,000であることが好ましい。 Mw が10,000未満では、物性（強度）が低下することがある。また100,000を超えると、流動性が低下するため加工性が不良となることがある。

【0044】

なお、上記 M_w/M_n は、GPC法により、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算の質量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

GPC測定装置

カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT
 検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
 測定温度 : 145℃
 流速 : 1.0ミリリットル/分
 試料濃度 : 2.2mg/ミリリットル
 注入量 : 160マイクロリットル
 検量線 : Universal Calibration
 解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

【0045】

本発明の1-ブテン系重合体は、1, 4挿入部分が5%以下であることが好ましい。5%を超えると、重合体の組成分布が広がるため、物性に悪影響を与える可能性があるからである。

本発明の1-ブテン系重合体は、JIS K-7113に準拠した引張試験により測定した引張弾性率が500MPa以下であることが好ましく、300MPa以下であることがさらに好ましい。引張弾性率が500MPaを超えると十分な軟質性が得られない場合があるからである。

【0046】

本発明の1-ブテン系重合体が共重合体である場合、ランダム共重合体が好ましい。また、1-ブテンから得られる構造単位は50%モル以上であることが好ましく、より好ましくは70%モル%以上である。1-ブテンに由来する構造単位が50%モル%未満の場合には、二次加工性の悪化が生じる可能性がある。

本発明の1-ブテン系重合体が共重合体である場合、 α -オレフィン連鎖より得られる下記ランダム性指数Rが1以下であることが好ましい。

$$R = 4 [\alpha \alpha] [BB] / [\alpha B]^2$$

($[\alpha \alpha]$ は α -オレフィン連鎖分率、 $[BB]$ はブテン連鎖分率、 $[\alpha B]$ は α -オレフィン-ブテン連鎖分率を表す。)

Rは、ランダム性を表す指標であって、Rが小さいほど α -オレフィン (モノマー) の孤立性が高く、組成が均一になる。Rは0.5以下が好ましく、0.2以下がさらに好ましい。Rが0のとき $\alpha \alpha$ 連鎖はなくなり、 α -オレフィン連鎖は完全に孤立連鎖のみになる。

前記1-ブテン系重合体がプロピレン・ブテン共重合体であった場合のブテン含有量及びRは以下のようにして測定した。

ブテン含有量及びRは、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMRスペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

【0047】

試料濃度：220mg/NMR溶液 3ミリリットル

NMR溶液：1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン- d_6 (90/10 vol%)

測定温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：10秒

積算回数：4000回

上記条件で、PP、PB、BB連鎖は、J. C. Randall, *Macromolecules*, 1978, 11, 592で提案された方法に準拠し、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの $\text{S}\alpha\alpha$ 炭素のシグナルを測定し、共重合体分子鎖中のPP、PB、BBダイアッド連鎖分率を求めた。得られた各ダイアッド連鎖分率 (モル%) より、以下の式よりブテン含有量及びランダム性指数Rを求めた。

【0048】

$$\text{ブテン含有量 (mol\%)} = [BB] + [PB] / 2$$

$$\text{ランダム性指数 } R = 4 [PP] [BB] / [PB]^2$$

($[PP]$ はプロピレン連鎖分率、 $[BB]$ はブテン連鎖分率、 $[PB]$ はプロピレン-ブテン連鎖分率を表す。)

前記1-ブテン系重合体がオクテン・ブテン共重合体であった場合のブテン含有量及びRは以下のようにして測定した。

ブテン含有量及びRは、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMRスペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

【0049】

試料濃度：220 mg / NMR溶液 3ミリリットル

NMR溶液：1, 2, 4-トリクロロベンゼン / ベンゼン-d₆ (90/10 vol%)

測定温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：10秒

積算回数：4000回

上記条件で、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの $\text{S}\alpha\alpha$ 炭素のシグナルを測定し、40.8～40.0 ppmに観測されるBB連鎖、41.3～40.8 ppmに観測されるOB連鎖、42.5～41.3 ppmに観測されるOO連鎖由来のピーク強度から共重合体分子鎖中のOO、OB、BBダイアッド連鎖分率を求めた。得られた各ダイアッド連鎖分率（モル%）より、以下の式よりブテン含有量及びランダム性指数Rを求めた。

【0050】

ブテン含有量 (mol%) = $[\text{BB}] + [\text{OB}] / 2$

ランダム性指数 $R = 4 [\text{OO}] [\text{BB}] / [\text{OB}]^2$

（ $[\text{OO}]$ はオクテン連鎖分率、 $[\text{BB}]$ はブテン連鎖分率、 $[\text{OB}]$ はオクテン-ブテン連鎖分率を表す。）

本発明の1-ブテン系重合体が単独重合体である場合、上述した製造方法（a）により好適に製造することができる。また、本発明の1-ブテン系重合体が共重合体である場合、上述した製造方法（a'）により好適に製造することができる。

【0051】

[3] 1-ブテン系樹脂改質剤

本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、前記の1-ブテン系重合体からなる樹脂改質剤である。本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、低融点で軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与えることができるという特徴がある。すなわち、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、前記したように1-ブテン単独重合体、1-ブテン系共重合体が特定のものであり、特にポリ1-ブテン連鎖部分に結晶性の部分が若干存在するので、従来の改質剤である軟質ポリオレフィン樹脂に比較してべたつきが少なく、相溶性に優れる。さらに、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤はポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂との相溶性に優れる。その結果、従来の改質剤であるエチレン系ゴム等を用いる場合に比べ、表面特性（べたつき等）の低下が少なく、透明性が高い。以上のような特徴があり、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、柔軟性、透明性の物性改良剤として好適に使用することができる。さらに、ヒートシール性及びホットタック性の改良剤として好適に使用することができる。

【0052】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

まず、本発明の製造方法により得られた1-ブテン系重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

(1) メソペンタッド分率、異常挿入量及び立体規則性指数の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(2) コモノマーの含量の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(3) 極限粘度 $[\eta]$ の測定

(株) 離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中135℃において測定した。

(4) 重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(5) DSC測定(融点: T_m-Dの測定)

明細書本文中に記載した方法により測定した。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、試料10mgを窒素雰囲気下、 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点： T_m-D とした。また、このとき得られる融解吸熱量を $\Delta H-D$ とした。

（6）引張弾性率及び破断伸びの測定

重合体をプレス成形して試験片を作製し、JIS K-7113に準拠した引張試験により以下の条件で測定した。

・クロスヘッド速度： $50\text{mm}/\text{min}$

【0053】

実施例1

①触媒調製

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) ジルコニウムジクロライドの製造

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の3.0g (6.97ミリモル) をTHF (テトラヒドロフラン) 50ミリリットルに溶解し -78°C に冷却する。ヨードメチルトリメチルシラン2.1ミリリットル (14.2ミリモル) をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌した。溶媒を留去しエーテル50ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を3.04g (5.88ミリモル) を得た (収率84%)。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を3.04g (5.88ミリモル) とエーテル50ミリリットルを入れる。 -78°C に冷却しn-BuLiのヘキサン溶液 (1.54M、7.6ミリリットル (1.7ミリモル)) を滴下した。室温に上げ12時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン40ミリリットルで洗浄することによりリチウ

ム塩をエーテル付加体として3.06 g (5.07ミリモル)を得た(収率73%)

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz、THF- d_8) による測定の結果は、 δ 0.04 (s、18H、トリメチルシリル) ; 0.48 (s、12H、ジメチルシリレン) ; 1.10 (t、6H、メチル) ; 2.59 (s、4H、メチレン) ; 3.38 (q、4H、メチレン)、6.2-7.7 (m、8H、Ar-H) であった。

窒素気流下で得られたリチウム塩をトルエン50ミリリットルに溶解した。-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2 g (5.1ミリモル) のトルエン (20ミリリットル) 懸濁液を滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0.9 g (1.33ミリモル) を得た(収率26%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz、 CDCl_3) による測定の結果は、 δ 0.0 (s、18H、トリメチルシリル) ; 1.02, 1.12 (s、12H、ジメチルシリレン) ; 2.51 (dd、4H、メチレン) ; 7.1-7.6 (m、8H、Ar-H) であった。

【0054】

②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン200ミリリットル、1-ブテン200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルを加え、さらに水素0.2MPa導入した。攪拌しながら温度を65℃にした後、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモル、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0.2マイクロモル加え、5分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、1-ブテン系重合体を13 g得た。

得られた1-ブテン系重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表1に示す。

【0055】

実施例 2

①触媒調製

実施例 1 と同様にして、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド製造した。

②重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 200 ミリリットル、1 -ブテン 200 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモルを加え、さらに水素 0.3 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 65℃ にした後、さらにプロピレンを全圧が 0.8 MPa になるまで連続的に導入し、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 0.8 マイクロモル、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.2 マイクロモル加え、5 分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、1 -ブテン系共重合体を 14 g 得た。

得られた 1 -ブテン系共重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0056】

実施例 3

①触媒調製

実施例 1 と同様にして、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド製造した。

②重合

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 200 ミリリットル、1 -ブテン 200 ミリリットル、1 -オクテン 10 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモルを加え、さらに水素 0.2 MPa 導入した。攪拌しながら温度を 65℃ にした後、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロ

フェニルボレート2マイクロモル、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0.5マイクロモル加え、5分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、1-ブテン系共重合体を13g得た。

得られた1-ブテン系共重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表1に示す。

【0057】

比較例1

実施例1において、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモルをメチルアルミノキサン0.25ミリモルに変更し、また(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0.25マイクロモルに変更した以外は実施例1と同様にして30分間重合を行ない、同様に乾燥させることにより、1-ブテン系重合体10gを得た。

得られた1-ブテン系共重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表1に示す。実施例1と比較例1は共にポリ(1-ブテン)の製造例であるが、有機ホウ素化合物に代えてメチルアルミノキサンを使用した比較例1では $[\eta]$ が1.0と大きく、高流動性が発現していない。

【0058】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
メソペンタッド分率 (mmmm) (モル%)	71.2	—	—	72
異常挿入量 (1,4挿入分率) (モル%)	0	—	—	0
コモノマーの種類	—	プロピレン	1-オクテン	—
コモノマーの含量 (モル%)	—	27	3	—
立体規則性指数 {mmmm/(mmrr+rrmmr)}	8	9	9	8
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	0.4	0.4	0.4	1.0
重量平均分子量 $\times 10^{-4}$ (Mw)	8	9	8	28
分子量分布 (Mw/Mn)	2.0	2.0	2.0	2
融点 (Tm-D) (°C)	67	41	46	65
融解吸熱量 (ΔH) (J/g)	38	14	29	40
引張弾性率 (MPa)	270	60	105	200
破断伸び (%)	120	650	510	470

【0059】

【発明の効果】

本発明によれば、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で柔軟性の高い1-ブテン系重合体を製造することができる。また、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与える。

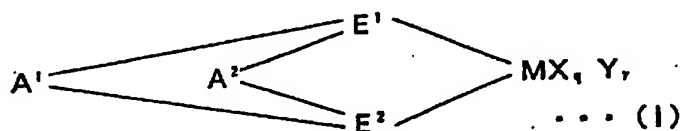
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高流動 1-ブテン系重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 高流動 1-ブテン系重合体の製造方法であって、(A) 下記式(I) で表される遷移金属化合物、及び(B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、(a) 1-ブテンを重合させる高流動 1-ブテン単独重合体の製造方法、並びに(a') 1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数 3 ～ 20 α -オレフィン（ただし、1-ブテン除く）を共重合させる高流動 1-ブテン系共重合体の製造方法である。

【化 1】



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素、 E^1 及び E^2 は置換インデニル基等から選ばれる配位子、Xは σ 結合性の配位子、Yはルイス塩基、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基、qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。〕

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
 【提出日】 平成14年 3月 4日
 【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002- 44362

【補正をする者】

【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 発明者
 【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 南 裕

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
 【氏名】 金丸 正美

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号
 【氏名】 藤岡 東洋蔵

【その他】

出願人は本願願書において、その発明者の一人、「藤岡
 東洋蔵」の住所として「千葉県市原市姉崎海岸 1 番地
 1」と記載しましたが、これは誤りであって、以下に述

べる理由により、正しい発明者の住所は「山口県徳山市新宮町1番1号」であります。すなわち、本願出願を行うため代理人が願書を作成した際に、その発明者の一人「藤岡 東洋蔵」の住所として「山口県徳山市新宮町1番1号」と記載すべきところ、「千葉県市原市姉崎海岸1番地1」と誤記してしまいました。以後、記載の確認を行ったにもかかわらず、この誤りを見逃してしまいました。何卒、本願発明者につき、発明者の住所の訂正をお認め下さいますようお願い申し上げます。

【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日	2000年 6月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横綱一丁目6番1号
氏 名	出光石油化学株式会社